

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2.080.666
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

②① N° d'enregistrement national : 71.05736
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①③ DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 19 février 1971, à 15 h 27 mn.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 46 du 19-11-1971.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 07 c 17/00/B 01 j 11/00; C 07 c 19/00.

⑦① Déposant : Société dite : PPG INDUSTRIES, INC., résidant aux États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Office Blétry.

⑤④ Procédé de fabrication du 1,2-dichloréthane.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
20 février 1970, n. 13.178 au nom de Charles Hamilton Cather.*

L'oxychloration de l'éthylène en présence d'un catalyseur Deacon au moyen de l'oxygène et d'un agent de chloration, qui peut être HCl , Cl_2 , ou des mélanges de HCl et de Cl_2 , est bien connue. On a utilisé à cet effet aussi bien des lits fixes que des
5 lits fluidisés de particules de catalyseur.

Dans un système à lit fixe, on force les gaz réactionnels à passer dans les interstices existant entre les particules du catalyseur. Parce que les particules du catalyseur sont maintenues dans une position fixe les unes par rapport aux autres, les gaz doivent
10 suivre un trajet tortueux, ce qui assure un bon contact entre eux et le catalyseur. La nature franchement exothermique de la réaction conduit cependant à un inconvénient sérieux inhérent à l'opération en lits fixes, qui est la difficulté d'évacuer la chaleur dégagée par la réaction dans les portions internes du lit. Les réacteurs
15 à lit fixe sont souvent en grande partie entourés d'une ou plusieurs chemises contenant des milieux de transfert de chaleur pour l'évacuation de la chaleur dégagée. Parce que la conductibilité thermique des particules du catalyseur est faible, il existe un important gradient de température radial depuis environ le centre jusqu'
20 au bord du lit. La portion la plus chaude située au centre ou à proximité du centre du lit est connue sous le nom de point chaud. Le maintien d'une température trop élevée du point chaud a pour effet de brûler les réactifs et/ou les produits formés et d'accroître les réactions secondaires indésirables. Si la température du point chaud
25 est à la valeur optimale pour la réaction et si le gradient de température radial est trop important, les gaz traverseront les régions périphériques du lit à des températures ne produisant pas de conversion satisfaisante. A cause de l'excellence du contact gaz-catalyseur et parce que la chaleur n'est évacuée du lit qu'avec difficulté, un
30 gradient longitudinal de température du point chaud s'établit. Ce gradient est tel que la réaction a lieu principalement dans les premiers centimètres du catalyseur, le restant du catalyseur servant à achever la conversion. Ce gradient fournit le moyen grâce auquel la réactivité plus grande aux températures plus élevées peut être utilisée
35 en ne maintenant qu'un temps de contact court à ces températures élevées de façon à minimiser les réactions secondaires indésirables. Cependant, la faible conductibilité thermique des particules du catalyseur a aussi pour résultat un faible rendement dans

le transfert total de la chaleur du réacteur. Etant donné que la capacité du réacteur est principalement limitée par son aptitude à dissiper la chaleur, la capacité d'un réacteur à lit fixe est ordinairement faible. En résumé, le réacteur à lit fixe procure
5 les avantages d'un excellent contact gaz-catalyseur et d'un gradient longitudinal de température, mais présente les désavantages d'un gradient radial de température important et d'un mauvais transfert total de la chaleur du réacteur.

En vue de diminuer les caractéristiques désavantageuses de
10 transfert de chaleur du réacteur à lit fixe, on a eu recours à l'emploi d'un lit fluidisé. En permettant aux régions situées entre les particules du catalyseur d'augmenter de volume lorsque la vitesse du gaz augmente, un lit fluidisé est finalement établi. Dans un lit fluidisé, les particules du catalyseur sont constam-
15 ment en mouvement, elles entrent en collision les unes avec les autres et avec les surfaces en contact avec le lit fluidisé. Ce mouvement constant fournit le moyen grâce auquel la chaleur de l'intérieur du lit fluidisé peut être transférée de façon satisfaisante aux portions périphériques du lit. Un tel système fonc-
20 tionne si efficacement que des conditions pratiquement isothermes ont été obtenues radialement à travers le lit, sauf dans une portion très étroite du lit très proche de la surface du contenant ou un film mince se forme. On a aussi observé que des conditions pratiquement isothermes règnent dans le sens longitudinal à tra-
25 vers le lit, depuis quelques centimètres au-dessus des orifices d'alimentation jusqu'au sommet du lit fluidisé. Bien que le rendement du transfert global de chaleur d'un tel lit fluidisé soit élevé, l'avantage d'un gradient thermique longitudinal a été perdu. Un autre inconvénient réside dans les dimensions plus grandes des
30 interstices entre les particules d'un lit fluidisé avec, pour résultat, un moins bon contact avec le catalyseur et, par suite, une conversion moins élevée par passage que dans un lit fixe contenant la même quantité de catalyseur.

En résumé, par conséquent, le réacteur à lit fluidisé procure
35 comme avantages un faible gradient radial de température et un transfert global de chaleur efficace. Parmi les inconvénient, il y a le contact gaz-catalyseur qui est relativement inférieur et un faible gradient longitudinal de température.

On a maintenant découvert que l'on peut profiter en grande partie des rendements élevés de transfert de chaleur et des faibles gradients de température dans le sens radial, qui sont caractéristiques du réacteur à lit fluidisé, tout en bénéficiant d'une amélioration substantielle du contact gaz-catalyseur et de l'avantage d'un gradient longitudinal de température. Ceci a été réalisé en maintenant une densité élevée du lit fluidisé, comme cela est mis en évidence par un gradient longitudinal de température d'environ $-6,67^{\circ}\text{C}$ à environ 110°C à travers le lit, entre un point situé approximativement à 12,7 cm au-dessus du niveau où la réaction s'amorce et le sommet du lit. Ordinairement, le gradient est d'environ $-3,89^{\circ}\text{C}$ à environ $37,8^{\circ}\text{C}$. De préférence, il est d'environ $-1,11^{\circ}\text{C}$ à environ $15,6^{\circ}\text{C}$. Parmi les avantages que procure la présente invention, il y a une productivité accrue, une réduction de l'entraînement du catalyseur et une réduction de la corrosion du réacteur au sommet du lit.

La corrosion d'un réacteur à lit fluidisé est habituellement maximale à proximité du sommet du lit fluidisé. C'est à cet endroit que les particules ont la plus grande agitation et qu'elles usent par conséquent les surfaces du réacteur à un degré plus important que les particules situées plus bas dans le lit. Si le lit est longitudinalement isotherme, la température du lit au sommet est la même que la température moyenne. En utilisant le gradient de température suivant la présente invention, la température au sommet du lit est très sensiblement inférieure à la température moyenne. Parce que la corrosion est plus sévère lorsque la température est plus élevée, la présente invention permet de réduire la corrosion au point où elle est généralement la pire.

N'importe lequel des catalyseurs connus d'oxychloration, qui peuvent être utilisés pour obtenir le gradient désiré de température, peut être utilisé de façon satisfaisante dans la présente invention. Un catalyseur avantageux est constitué par des particules de base en un réfractaire solide, imprégnées d'au moins un chlorure de métal à valence multiple. De préférence, de telles particules de base sont aussi imprégnées d'au moins un chlorure de métal alcalin.

Des particules de base en matériaux réfractaires tels que le kieselguhr, l'attapulгите, la terre à foulon, la pierre ponce,

- la terre de diatomées, l'alumine, le graphite, la brique et le sable peuvent être utilisées comme supports des sels d'imprégnation. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont généralement comprises entre $<0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et environ $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Les matériaux
- 5 réfractaires poreux comme le kieselguhr, l'attapulgit, la terre à foulon, la pierre ponce et la terre de diatomées sont préférés. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont généralement comprises entre environ $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et environ $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Comme particules de base particulièrement efficaces, il y a le "Florex",
- 10 terre à foulon calcinée fabriquée par la Floridin Corporation. La surface spécifique de ce matériau est habituellement comprise entre environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et environ $250 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface spécifique considérée ici est celle déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (méthode BET), pratiquement telle que décrite dans le
- 15 Journal of the American Chemical Society, volume 60, page 309 (1938), avec emploi d'azote comme substance adsorbée.

- Le chlorure de métal alcalin peut être le chlorure de lithium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de rubidium, le chlorure de césium, ou les divers mélanges de ces substances. Le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium est préféré. Le chlorure de potassium est particulièrement préféré. La
- 20 quantité du chlorure de métal alcalin peut varier largement. Habituellement, le métal alcalin du chlorure de métal alcalin constitue d'environ 0,5% à environ 10% du poids des particules imprégnées.
- 25 Une gamme d'environ 1% à environ 8% est préférée. Une proportion d'environ 4,5% est typique.

- Le chlorure de métal à valence multiple est de préférence un chlorure d'un métal de numéro atomique 23 à 29. On peut citer, comme exemples, le chlorure de cuivre et le chlorure de fer. Le
- 30 chlorure de cuivre est particulièrement préféré. Des mélanges de ces chlorures peuvent être utilisés, si on le désire. La quantité du chlorure de métal à valence multiple peut aussi varier largement. Habituellement, le métal à valence multiple du chlorure de métal à valence multiple constitue d'environ 5% à environ 15% du
- 35 poids des particules imprégnées. Une gamme d'environ 6% à environ 12% est préférée. Une proportion d'environ 8% est typique.

Des particules de catalyseur représentatives du type pouvant être employé dans cette invention sont des particules de terre à

foulon calcinée, imprégnées de chlorure de cuivre et de chlorure de potassium. Ces sels fournissent aux particules de catalyseur les quantités suivantes de métal : 8% de cuivre et 4,5% de potassium.

5 Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour placer les sels sur les particules de base. D'une façon générale, les particules de base sont imprégnées des sels. L'imprégnation peut être réalisée par immersion des particules de base dans une solution des divers sels, puis par vaporisation du solvant. Il est possible de placer la solution des sels sur les particules du support en faisant tourner celles-ci dans un dispositif mélangeur ou rotatif. On peut aussi pulvériser les solutions de sels sur un lit fluidisé des particules de base et fournir suffisamment de chaleur au lit pour évaporer l'eau des solutions.

15 La surface spécifique des particules composites est généralement comprise entre environ $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et environ $120 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface spécifique habituelle est d'environ $25 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $50 \text{ m}^2/\text{g}$. La densité en vrac ou densité apparente des particules composites est ordinairement comprise entre environ $0,160 \text{ g/cm}^3$ et environ $1,041 \text{ g/cm}^3$. Des particules ayant une densité apparente dans la gamme d'environ $0,560 \text{ g/cm}^3$ à environ $0,801 \text{ g/cm}^3$ sont préférées.

On peut utiliser n'importe quelles particules d'une granulométrie déterminée, qui sont fluidisables, qui sont pratiquement retenues dans le réacteur, et à travers lesquelles le gradient de température requis peut être établi. On emploie ordinairement des tailles de particule dans la gamme de 840 à 74 microns. Des dimensions de particule de 250 à 74 microns sont préférées dans les petits réacteurs ayant un diamètre allant jusqu'à environ 10,16 cm. Des particules plus grosses, par exemple de 590 à 149 microns, sont préférées dans les réacteurs de plus grande taille ayant un diamètre supérieur à environ 10,16 cm. Même lorsque toutes les particules initialement introduites dans le réacteur ont des dimensions comprises dans cette gamme, l'usage continu aura pour effet de déplacer la répartition des tailles des particules vers les dimensions plus petites par suite de l'usure par friction. Dans les réacteurs ayant un diamètre supérieur à 10,16 cm, le gradient longitudinal de température peut être établi

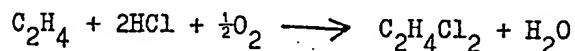
plus facilement, si au moins 60% des particules de catalyseur ont des dimensions dans la gamme de 590 à 250 microns. Cela signifie que, lorsque les particules de catalyseur sont tamisées, au moins 60% en poids d'entre elles doivent traverser le tamis à 5 ouvertures de 590 microns, mais doivent être retenues par l'un quelconque des tamis à ouvertures de 420, 297 et 250 microns. De façon typique, au moins 80% des particules du catalyseur ont des dimensions comprises entre 590 et 250 microns. De préférence, au moins 90% des particules ont des dimensions comprises entre 10 590 et 250 microns.

La température de la réaction peut varier dans de larges limites, mais elle est généralement comprise dans la gamme d'environ 188°C à environ 316°C. Le plus souvent, la température est comprise entre environ 232°C et environ 316°C. De préférence, elle 15 est comprise entre 260°C et 316°C.

La pression de réaction est habituellement environ la pression atmosphérique ou une pression légèrement supérieure, par exemple pouvant aller jusqu'à environ 7,030 kg/cm² (pression relative), bien que des pressions supérieures ou inférieures puissent être 20 utilisées. On peut employer éventuellement un courant de recyclage, pour augmenter le rendement en le produit désiré.

L'oxygène utilisé dans la réaction peut avoir une pureté supérieure à 98% en poids, ou bien il peut être dilué avec des gaz ou des vapeurs, qui sont généralement inertes dans les conditions 25 du procédé. C'est ainsi que l'on peut utiliser de façon convenable de l'oxygène, de l'air enrichi d'oxygène, de l'air mélangé avec des gaz ou des vapeurs inertes, ou des mélanges d'oxygène, d'air et de gaz ou vapeurs inertes. Suivant un mode de réalisation préféré, on emploie de façon convenable de l'oxygène de haute 30 pureté.

La réaction désirée est représentée par la formule :



35 Les réactifs peuvent être introduits dans le lit fluidisé en quantités stoechiométriques ou avec un excès de l'un ou de deux des réactifs. On emploie souvent des quantités différentes des quantités stoechiométriques, étant donné que des réactions secondaires ont généralement lieu simultanément avec la réaction désirée.

COPY

Le démarrage de la réaction d'oxychloration se produit là où tous les réactifs alimentant le réacteur sont amenés en présence les uns des autres et commencent à réagir. Suivant un mode de réalisation préféré, un mélange d'éthylène et de HCl est introduit
5 près du fond du lit fluidisé. En un point plus élevé du lit, de l'oxygène est injecté et il réagit avec l'éthylène et HCl. Dans ce cas, le point d'injection de l'oxygène peut être estimé le point d'amorçage de la réaction. Le plus souvent, chaque réactif est introduit dans le lit à un niveau seulement, bien que les
10 niveaux puissent différer pour les divers réactifs. Il est cependant possible d'introduire l'un quelconque des réactifs ou tous les réactifs à plusieurs niveaux dans le lit fluidisé. C'est ce qu'on appelle l'étagement. Lorsque l'étagement est utilisé, le démarrage de la réaction se produit simultanément en plusieurs
15 points. Un gradient longitudinal de température de la valeur requise par rapport à n'importe lequel de ces points est envisagé dans la présente invention.

Les principes fondamentaux de la présente invention ont été incorporés à titre d'exemple dans les modes de réalisation spécifiques suivants.
20

EXEMPLE 1

Une alimentation mixte d'éthylène et de HCl est introduite à proximité du fond d'un réacteur à lit fluidisé ayant un diamètre interne de 217,17 cm et contenant des serpentins de refroidissement internes. De l'oxygène est introduit dans le lit à 45,72 cm
25 au-dessus du niveau d'injection de ladite alimentation mixte. Le lit de catalyseur a une hauteur de 7,315 cm et comprend des particules ayant les propriétés approximatives indiquées dans le tableau 1. Les propriétés du catalyseur varient légèrement au cours de
30 l'essai à cause de facteurs tels que l'usure par friction et l'addition de catalyseur d'appoint.

T A B L E A U 1

5	Analyse granulométrique du catalyseur						
	Dimension des ouvertures						
	des tamis successifs ≥ 590 420 297 250 210 ≤ 149						
10	% en poids retenu						
	sur le tamis -- 50 31 9 6 4						
	Composition du catalyseur						
15	Base : terre à foulon calcinée						
	Métaux introduits						
	(% en poids) 7,7% de Cu 4,6% de K						

15 L'effluent du réacteur est envoyé dans des condenseurs en vue de séparer le produit obtenu des substances non condensables. Ces substances non condensables sont recyclées dans le réacteur. On effectue périodiquement une purge de ces substances non condensables recyclées pour éliminer les matières inertes. Le courant du produit obtenu est soumis à une séparation de phases fournissant une phase aqueuse et une phase contenant le produit organique recherché brut, que l'on traite ensuite pour améliorer sa pureté. Les conditions dans lesquelles la réaction est effectuée ainsi que les résultats de la réaction sont indiqués dans le tableau 2. La vitesse superficielle est la vitesse que le gaz aurait en l'absence du catalyseur.

T A B L E A U 2

30	Alimentation du réacteur (m^3 N/h)	
	Ethylène	1,488
	Oxygène	0,794
	HCl	2,844
	Substance recyclée	0,9592
35	Purge (m^3 N/h)	0,0684

Composition de la substance recyclée
(% en moles)

Ethane	0,4
Dioxyde de carbone	20,5
5 Ethylène	55,0
Oxygène	5,1
Azote	15,1
Monoxyde de carbone	3,1
Autres constituants	0,8

10

Température du lit (°C)

à 0,609 m du fond du lit	315,1
à 2,438 m du fond du lit	290,9
à 4,267 m du fond du lit	285,4
15 à 6,096 m du fond du lit	283,8
à 7,62 m du fond du lit	280,4

Pression relative dans le réacteur,
au sommet du lit (kg/cm²)

2,109

20

Vitesse superficielle (cm/s)

33,82

Conversion par passage de l'éthylène
en 1,2-dichloréthane et en quantités
mineures d'autres composés (%)

74,0

25

Rendement par rapport à l'éthylène (%)

Produit organique recherché brut	96,7
C ₂ H ₄ non converti	2,7
Substance brûlée	0,6

30

Rendement par rapport à HCl (%)

Produit organique recherché brut	99,3
HCl non converti	0,7

35 Composition du produit organique recherché brut (% en poids)

C ₂ H ₄ Cl ₂	97,57
CCl ₄	0,15
Chloral	0,43

$C_2H_3Cl_3$

1,15

Autres substances

0,70

Coefficient de transfert global de chaleur, U5 (kcal/m²/h-°C)

132,736

EXEMPLE 2

A titre de comparaison, cet exemple montre l'effet d'une petite chute de température longitudinale à travers le lit. Un mélange d'éthylène et de HCl est introduit à proximité du fond d'un réacteur à lit fluidisé ayant un diamètre interne de 71,12 cm et contenant des serpentins de refroidissement internes. De l'oxygène est introduit dans le lit à 45,72 cm au-dessus du niveau d'injection du mélange d'éthylène et de HCl. Le lit de catalyseur a une

hauteur de 3,657 m et est constitué de particules ayant approximativement les propriétés indiquées dans le tableau 3.

T A B L E A U 3

20	:	Analyse granulométrique du catalyseur						:
	:							:
	:	Dimension des ouvertures						:
	:	des tamis successifs						:
	:		≥ 590	420	297	250	210	≤ 149
	:	% en poids retenu						:
25	:	sur le tamis						:
	:		3	45	28	6	5	13
	:	Composition du catalyseur						:
	:							:
	:	Base: terre à foulon calcinée						:
	:	Métaux introduits						:
30	:	(% en poids)						:
	:		7,5% de Cu			6,8% de K :		:

L'effluent du réacteur est envoyé dans des condenseurs en vue de séparer le produit obtenu des substances non condensables. Ces substances non condensables sont recyclées dans le réacteur. On effectue périodiquement une purge de ces substances non condensables recyclées pour éliminer les matières inertes. Le courant du produit obtenu est soumis à une séparation de phases fournissant une phase aqueuse et une phase contenant le produit or-

ganique recherché brut, que l'on traite ensuite pour améliorer sa pureté. Les conditions dans lesquelles la réaction est effectuée ainsi que les résultats de la réaction sont indiqués dans le tableau 4. La vitesse superficielle est la vitesse que le gaz aurait en l'absence du catalyseur.

T A B L E A U 4

<u>Alimentation du réacteur (m^3N/h)</u>	
10 Ethylène	41,283
Oxygène	22,436
HCl	82,355
Substance recyclée	35,398
15 <u>Purge (m^3N/h)</u>	1,2769
<u>Composition de la substance recyclée (% en moles)</u>	
Dioxyde de carbone	37,2
Ethylène	51,1
Oxygène	6,2
20 Azote	< 2,0
Autres substances organiques	1,8
<u>Température du lit ($^{\circ}C$)</u>	
25 à 1,219 m du fond du lit	286
à 2,285 m du fond du lit	286,6
à 3,200 m du fond du lit	281
<u>Pression relative dans le réacteur, au sommet du lit (kg/cm^2)</u>	
30	0,1616
<u>Vitesse superficielle (cm/s)</u>	
	25,90
<u>Conversion par passage de l'éthylène en 1,2-dichloréthane et en quantités mineures d'autres composés (%)</u>	
35	69,4

Rendement par rapport à l'éthylène (%)

Produit organique recherché brut	97,8
C_2H_4 non converti	1,6
Substance brûlée	0,6

5

Rendement par rapport à HCl (%)

Produit organique recherché brut	98,7
HCl non converti	1,3

10 Composition du produit organique recherché brut
(% en poids)

$C_2H_4Cl_2$	98,60
CCl_4	0,13
Chloral	0,28

15

$C_2H_3Cl_3$	0,86
Autres substances	0,13

Coefficient de transfert global de chaleur, U
(kcal/m²/h-°C)

132,736

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de préparation du 1,2-dichloréthane par réaction de l'éthylène, de l'oxygène et d'un agent de chloration choisi parmi HCl, Cl₂, et les mélanges de HCl et de Cl₂, en présence
5 d'un lit fluidisé de particules d'un catalyseur d'oxychloration, caractérisé en ce qu'on maintient une densité élevée du lit fluidisé comme cela est mis en évidence par un gradient longitudinal de température de -6,67°C à 110°C à travers le lit, entre un point approximativement situé à 12,7 cm au-dessus du niveau où la réaction
10 commence et le sommet du lit.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit gradient longitudinal de température est de -3,89°C à environ 37,8°C.

3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que
15 ledit gradient longitudinal de température est d'environ -1,11°C à environ 15,6°C.

4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'
au moins 60% des particules du catalyseur ont des dimensions comprises entre 590 et 250 microns.

20 5.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins 80% des particules du catalyseur ont des dimensions comprises entre 590 et 250 microns.

6.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'
au moins 90% des particules du catalyseur ont des dimensions comprises
25 entre 590 et 250 microns.

7.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que les particules du catalyseur sont constituées de terre à foulon calcinée imprégnée d'un chlorure d'un métal à valence multiple de numéro atomique 23 à 29 et d'un chlorure de métal alcalin.

30 8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le métal à valence multiple du chlorure de métal à valence multiple constitue de 5 à 15% en poids des particules du catalyseur imprégné et en ce que le métal alcalin du chlorure de métal alcalin constitue de 0,5 à 10% en poids des particules du catalyseur impré-
35 gné.

9.- Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le chlorure du métal à valence multiple est du chlorure de cuivre et en ce que le chlorure de métal alcalin est du chlorure de potassium.

5 10.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que les particules du catalyseur contiennent 8% en poids de cuivre et 4,5% en poids de potassium.

11.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'un courant de substance recyclée est introduit dans ledit lit
10 fluidisé.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.